

WO200120376

Publication Title:

WO200120376

Abstract:

Abstract not available for WO200120376

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/20376 A1

(51) 国際特許分類: G02B 6/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06093

(22) 国際出願日: 2000年9月7日 (07.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/255802 1999年9月9日 (09.09.1999) JP
特願2000/58812 2000年3月3日 (03.03.2000) JP
特願2000/68866 2000年3月13日 (13.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福場芳則
(FUKUBA, Yoshinori) [JP/JP]. 秋田 隆 (AKITA,
Takashi) [JP/JP]. 入江菊枝 (IRIE, Kikue) [JP/JP]. 隅
敏則 (SUMI, Toshinori) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大

竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技
術研究所内 Hiroshima (JP). 岡本正司 (OKAMOTO,
Masashi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20
番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima
(JP). 奥村 淳 (OKUMURA, Jun) [JP/JP]; 〒931-8601
富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン株式会社
富山事業所内 Toyama (JP). 佐々木茂明 (SASAKI,
Shigeaki) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目
6番41号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒
107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビ
ル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

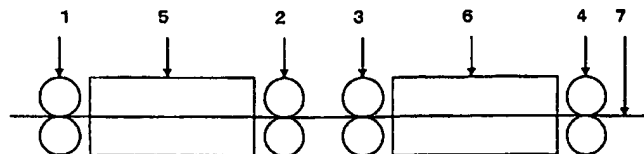
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASTIC OPTICAL FIBER, OPTICAL FIBER CABLE AND PLUG-ATTACHED OPTICAL FIBER CABLE AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル並びにこれらの製造方法



(57) Abstract: A production method for plastic optical fibers, characterized by comprising the steps of heating/stretching non-stretched plastic optical fibers obtained by melt spinning, and then heat-treating the stretched fibers at a peripheral velocity ratio between front and rear rollers of at least 0.5 and up to 1.2 and under heating conditions satisfying the relations, $4 \leq y \leq -1.5x + 330$, $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$, [T_{gc} : glass transition temperature of core material, x: heat treating temperature($^{\circ}\text{C}$), y: heat treating time (sec)], whereby plastic optical fibers small in heat shrinkage and excellent in heat resistance are provided.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。本発明によれば、熱収縮率が小さく耐熱性に優れたプラスチック光ファイバを提供することができる。

明 細 書

プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル
並びにこれらの製造方法

技術分野

本発明は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブル、並びにこれらの製造方法に関する。

背景技術

従来、光ファイバとしては、広い波長領域にわたって優れた光伝送を行うことができる無機ガラス系光学繊維が知られており、幹線系を中心として実用化されている。しかしながら、この無機ガラス系光学繊維は、高価であり、加工性が悪く、曲げ応力に弱いという欠点がある。そのため、より安価で、大口径化や端面加工、取り扱いが容易なプラスチック光ファイバが開発され、ライティングや、センサー、通信用としてOAやFA機器間の配線等の分野で実用化されるようになってきている。

一般にプラスチック光ファイバ（以下「POF」という。）は、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、或いはアモルファスポリオレフィンのような、屈折率が大きく且つ光の透過性に優れる重合体を芯材とし、これよりも屈折率が小さく且つ透明な重合体を鞘材とした芯-鞘構造を有する繊維からなる。

このようなPOFの工業的製造プロセスとしては、通常、複合紡糸ノズルを用いて芯材ポリマーと鞘材ポリマーを同心円状に配置し、溶融複合紡糸することでファイバ状に賦形し、次いで機械的強度の向上を目的として加熱下での延伸処理が行われている。

POFの芯材のうちポリメタクリル酸メチルは、透明性、力学的強度、耐候性に優れるため、高性能POFの芯材として工業的規模で用いられている。

しかしながら、ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度（以下「T_g」という。）は100～115℃程度と高くないため、耐熱性の面で用途が限られている。

このため、例えば特開昭58-18608号公報では、鞘層の周囲に更に保護層を設けた3層以上の構造を形成して耐熱性を高めることが提案されている。

また、特開平5-11128号公報には、加熱延伸時や延伸後の熱処理においてPOFの糸径変動を抑制して糸径均一性を高める技術が開示されている。

また、特開平4-16905号公報には、ポリカーボネートを芯材とするPOFにおいて、60～100℃で長時間熱処理することにより伝送損失を改善する方法が開示されている。

しかしながら、特開平4-16905号公報に記載の方法は、熱処理温度が芯材のTgよりも50℃以上も低く熱処理時間も短いためPOFの耐熱性を向上させることはできない。また、特開昭58-18608号公報に記載の発明では、保護層に用いられる材料の耐熱性を向上させても、使用温度が芯材のTg近傍に達すると、芯材自身が熱収縮を起こしてしまうという問題があった。また、特開平5-11128号公報は熱処理に使用する熱処理炉内の構造に関するものであり、所定熱処理温度でPOFを加熱する場合に適切な熱処理時間や張力が設定されていないため、POFの熱収縮の低減効果は十分ではなかった。

また、POFの耐熱性等の諸特性の改善を目的として、例えば特開昭62-131206号公報、特開昭63-303304号公報、特開平2-68503号公報、特開平6-201270号公報、特開昭62-299912号公報等には、延伸工程後にインラインで非接触加熱処理を施すことにより、延伸工程で付与されたPOF軸方向における高分子鎖の配向をできる限り維持し、高温下での収縮を抑制する方法が提案されている。

しかしながら、この方法では、POFの歪みの除去が不十分であるため、耐熱性を十分に向上させることはできなかった。また、歪みの除去のために非接触加熱炉の温度を上げると、高分子鎖の配向を維持することができないためPOFの力学的強度の低下を招いたり、POFの径の斑が増加するという問題があった。

これら従来のPOFを、自動車などのエンジンルーム、あるいは真夏の自動車内などの高温環境下で光通信やセンサーに使用した場合、熱収縮が発生し、光伝送特性の低下や、コネクタ部等における配線トラブルが発生する。

発明の開示

本発明の目的は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供すること、並びにこれらの製造方法を提供することである。

上記目的は、以下の本発明によって達成される。

本発明は、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が〔（芯材のガラス転移温度）－35〕℃以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

また本発明は、上記本発明のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

また本発明は、溶融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ 〔 T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度(℃)、 y ：熱処理時間(秒)〕を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、上記発明の製造方法において、上記加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、溶融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、このプラスチック光ファイバを（芯材のガラス転移温度－5）℃以上（芯材のガラス転移温度＋80）℃以下の温度で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。

また本発明は、上記本発明の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得られた光ファイバの外周部に被覆層を形成する工程を有するプラスチック光ファイバケーブルの製造方法に関する。

また本発明は、上記本発明の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得ら

れた光ファイバケーブルの先端にプラグを配置する工程を有するプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルの製造方法に関する。

本発明によれば、熱収縮率が小さく耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル及びプラグ付き光ファイバケーブルを提供することができる。

図面の簡単な説明

図1は、プラスチック光ファイバの収縮応力発生温度を決定する方法の説明図であり、熱機械測定により得られた、温度に対する応力の変化を示すグラフである。

図2は、芯材の T_g 付近のDSC曲線の一例を示す図である。

図3は、本発明で用いられる製造装置1の概略構成図である。

図4は、繰り返し屈曲試験装置の概略構成図である。

図5は、本発明で用いられる製造装置2の概略構成図である。

図6は、本発明で用いられる製造装置3の概略構成図である。

図7は、本発明で用いられる製造装置4の概略構成図である。

図8は、本発明で用いられる製造装置における多孔板の概略構成図である。

図9は、本発明で用いられる多孔板を配置した製造装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、POFを構成する芯材のガラス転移温度を適宜「 T_g 」と表記する。

本発明においては、POFの収縮応力発生温度を $(T_g - 35)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることによって、耐熱性に優れたPOFを得ることができる（第1の発明）。

また本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、特に、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、この芯部の複屈折率の絶対値を 2.0×10^{-4} 以下とすることにより、POFの耐熱性をより向上させることができる。

さらに本発明においては、上記第1の発明のPOFにおいて、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度を $[(\text{芯材のガラス転移温度}) - 20]^{\circ}\text{C}$ 以上とし、かつ芯部の複屈折率の絶対値を 1.5×10^{-4} 以上とすることにより、POFの耐熱性をより向上させ、かつ力学的強度の

低下を小さくすることができる。

また本発明においては、溶融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y ：熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理しているため、耐熱性に優れたPOFを得ることができる（第2の発明）。

さらに、本発明においては、上記第2の発明のPOFの製造方法において、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用い、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^\circ\text{C}$ [T_{gc} ：芯材のガラス転移温度、 x ：熱処理温度($^\circ\text{C}$)]を満たす条件で行うことにより、耐熱性および力学的強度により優れたPOFを得ることができる。

さらに本発明においては、上記の加熱条件で、2回以上、熱処理することによって、得られるPOFの耐熱性をより向上させることができる（第3の発明）。

また本発明においては、溶融紡糸によって得られるPOFを、好ましくは加熱延伸した後、POFに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理することによって、得られるPOFの耐熱性を向上させることができる（第4の発明）。

本発明のPOFの芯材としては、非晶性の透明重合体が好適であり、中でもメタクリル酸メチルの単独重合体またはメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体（以下、これらを適宜「MMA系重合体」という。）を用いることが好ましい。その他の芯材として、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トープチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル等のメタクリル酸エステル等の単量体の単位とこれらの単量体と共重合可能な単量体の単位を有する共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレンーメタクリル酸エステル系共重合体、あるいはこれらのポリマーの水素原子の全部あるいは一部が重水素原子で置換された重水素化重合体等が使用可能であり、もちろん、その他の透明重合体、透明ブ

レンド物も使用可能である。

MMA系重合体、特にメタクリル酸メチル単独重合体は、他の非晶性透明材料、特にポリカーボネートと比較してゴム状態を保てる温度範囲が広く、ある温度以下で硬くなりほとんど延伸できなくなったり、逆にある温度を超えると一気に伸びてしまったりすることがないため、延伸処理や熱処理を良好に行うことができる。また、特にポリカーボネートと比較して、配向が緩和しにくいいため、熱により張力が低くなりやすく、低い張力で処理を行う場合であっても、安定して熱処理を行うことが可能であり糸径斑が増大しにくい。また、配向が緩和しにくいいため、配向が緩和しないように熱処理温度を過度に低温にする必要がないため、適度な粘弾性状態で処理できる。結果、POFの糸径斑等の他の特性を悪化させることなく、所望の熱処理効果を十分に得ることができ、特に本願第4の発明のように低張力で熱処理を行う場合にMMA系重合体を芯材に用いたPOFは好適である。

メタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体としては、全単量体単位を100質量%としたとき、70質量%以上のメタクリル酸メチル単位と30質量%以下の他の単量体単位からなる共重合体であることが好ましい。メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、耐熱性向上を目的としてN-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド等のマレイミド化合物等の単量体が挙げられる。

芯材の製造法は、特に制限は無く、公知の重合方法が採用されるが、異物の混入防止等の面から連続塊状重合もしくは連続溶液重合法を採用するのが好ましい。

本発明のPOFの鞘材は、伝送特性の点から好適な材料として、フッ素系メタクリレート単独重合体、フッ素系メタクリレート単位とメタクリル酸エステル系単量体単位を有する共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ化ビニリデン単位を主成分とする共重合体、 α -フルオロメタクリレート系重合体、及びそれらの混合物を挙げることができる。

本発明のPOFの構造としては、公知のものを使用することができ、例えば、芯

一鞘の2層構造を有するPOF、芯部が屈折率分布を有するようなグレーデッドインデックス型POF、海成分中に芯部と鞘部からなる島成分を複数配置させた海島構造を有する多芯型POF、複数の芯部を鞘部によりひとまとめにした構造を有する多芯型POF、芯部あるいは鞘部が多層構造を有し、中心から外周に向かって屈折率が段階的に変化する多層POF等が挙げられる。

これらPOFの外周に耐溶剤性や耐熱性等の機能を有する保護層を被覆することも可能である。保護層の材料（保護材）としては、力学的強度に優れた材料が好ましく用いられ、特にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましく用いられる。フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体は、鞘材として用いられるフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体や、特に耐熱性が要求される用途において被覆層に好適に用いられるナイロン12との密着性が高い。そのため、芯-鞘構造を有し、鞘材がフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体からなる本発明のPOFの外周にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体からなる保護層が形成され、その外周にナイロン12からなる被覆層が形成されているPOFケーブルは、本発明のPOFの高熱環境下における収縮が小さいという特性と相まって、POFケーブルの高熱環境下におけるビストニング現象を著しく低減することができる。

上記のような材料を用いて熔融紡糸されたPOFは、その力学的強度を高めるために加熱延伸することが好ましい。延伸装置は、例えば前後の2つのローラー間に加熱炉を配置して構成されるものを用いることができる。延伸の際の加熱温度（延伸温度）は、芯材の物性により適宜設定されるが、 $(T_{gc}+5)^{\circ}\text{C}\sim(T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $(T_{gc}+10)^{\circ}\text{C}\sim(T_{gc}+60)^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。延伸温度がこのような温度範囲を外れた場合、すなわち $(T_{gc}+5)^{\circ}\text{C}$ 未満の場合にはPOFの延伸が困難になる虞があり、 $(T_{gc}+65)^{\circ}\text{C}$ を超えて大きい場合には、延伸による力学的強度の付与が不十分になる虞がある。芯材がPMMAの場合は、延伸温度は 115°C 以上が好ましく 120°C 以上がより好ましく 125°C 以上がさらに好ましく、また 185°C 以下が好ましく 180°C 以下がより好ましく 175°C 以下がさらに好ましい。

また加熱延伸における延伸倍率は、1.1倍～3.5倍（前後のローラーの周速

度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1.1～3.5）が好ましく、1.5倍～3.3倍がより好ましく、1.5倍～3.0倍がさらに好ましい。このような延伸倍率を外れた場合、すなわち1.1倍未満では延伸による力学的強度の付与が不十分となる虞があり、3.5倍を超えて大きい場合は均一な延伸が困難になる虞がある。

このように、POFの製造においては、力学的強度を向上させるため、延伸操作を行うのが一般的である。しかしながら、POFの延伸により分子は配向するが、一方で配向とは異なる応力（歪み）が残留し凍結される。そのため、POFが T_{gc} 近傍の温度付近に加熱されるに従い、凍結された残留応力（歪み）が開放されてPOFが大きく収縮してしまう。

このようなPOFに残留する応力（歪み）の程度は熱機械測定により知ることができる。すなわち、一定の速度で昇温しながらPOFの熱機械測定を行うと、ある温度から凍結された残留応力が解放することにより収縮応力が発生する。ここで、残留応力が少ないPOFほど収縮応力発生温度が高温側へシフトするので、収縮応力発生温度が高いPOFは熱収縮率が小さく耐熱性に優れるPOFである。

本発明においては、例えばPOFを所定条件で熱処理することによりPOFから残留応力を除去することにより、POFの熱収縮を低下させ耐熱性を向上させている。

本発明のPOFは、熱機械（TMA）測定による収縮応力発生温度が（ $T_{gc} - 35$ ）℃以上である（第1の発明）。このようなPOFは熱収縮率が低く、結果として優れた耐熱性を示す。収縮応力発生温度は高いほどよいが、通常 T_{gc} 以下である。POFは、自動車の室内配線等の用途に適用する場合、少なくとも90℃における耐熱性が要求されるが、本発明のようにPOFの収縮応力発生温度を（ $T_{gc} - 35$ ）℃以上とすることにより、90℃、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下という優れた耐熱性を備えたPOFを得ることができる。

なお、収縮応力発生温度は、図1に示す収縮応力曲線から後述のようにして求められる。また、TMA測定は測定条件により微妙に変化するので、本発明では昇温速度5℃/分、 2.2×10^5 Paの一定荷重で測定するものとする。

本発明のPOFの耐熱性の指標である熱収縮率は、POFの長手方向の収縮率で

あり、この熱収縮率が小さいほど耐熱性に優れたPOFである。この熱収縮率の測定は次のようにして行う。予めPOFに50cm (L_0) 間隔で目印を付け、このPOFを、90°Cに設定した乾熱乾燥器内に、乾燥器内壁面や棚等に触れないように吊し、65時間後、このPOFを取り出して、室温(20°C)まで放冷して目印の間隔(L_1)を測定し、 L_0 及び L_1 から下記式を用いて熱収縮率を算出する。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$$

また本発明においては、POFの芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とし、芯部の複屈折率の絶対値を 2.0×10^{-4} 以下とすることにより、POFの熱収縮率を低下させ、結果として優れた耐熱性を示すPOFを得ることができる。

前述のように、POFに力学的強度を付与するためには加熱延伸が行われる。POFの延伸による芯部の分子配向の指標として芯部の複屈折率が挙げられ、材料により正の場合と負の場合があるが、その絶対値が大きいほど分子が配向していることになり、POFの力学的強度が高くなる。しかしながら、複屈折率の絶対値が大きくなるに従って、POFの耐熱性を低下させるPOF中に凍結された残留応力(歪み)も増加する。本発明においては、POFの芯部の複屈折率を調整することにより、このPOF内に残留した歪みを緩和させ、POFの耐熱性を向上させることができる。芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とするPOFでは、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下になると、熱収縮率が小さくなり、耐熱性が向上する。したがって、POFの耐熱性を重視する場合、芯材をメタクリル酸メチル単独重合体とする本発明のPOFは、芯材の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることが好ましく、 0.5×10^{-4} 以上 2.0×10^{-4} 以下であることがより好ましい。芯材の複屈折率の絶対値が 0.5×10^{-4} 未満になると、力学的強度が低下するおそれがある。

芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下のPOFは、用いるメタクリル酸メチル単独重合体の物性にもよるが、例えば、POFに後述の熱処理を施すことにより得ることができる。なお、複屈折率は、後述のようにして測定する。

上記のように、POFは、延伸によってPOFに分子配向を付与して芯部の複屈折率の絶対値を高めることにより力学的強度を向上させることができる一方で熱収

縮が大きくなる。本発明においては、また、芯部の複屈折率およびPOFの熱収縮応力発生温度を所定の範囲とすることにより、熱収縮を小さくすることができ、かつ力学的強度の低下を少なくすることができる。例えば、芯部がメタクリル酸メチル単独重合体からなるPOFにおいては、複屈折率の絶対値を 1.5×10^{-4} 以上とし、かつTMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが、十分な力学的強度と熱収縮特性をPOFに付与することができるので好ましい。複屈折率の絶対値は 2.3×10^{-4} 以上、収縮応力発生温度は $(T_{gc} - 15)^{\circ}\text{C}$ 以上とすることがより好ましい。複屈折率の絶対値が高すぎると、TMA測定による収縮応力発生温度を $(T_{gc} - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上とするのが困難になるため、複屈折率の絶対値は 5×10^{-4} 以下とするのが好ましい。このようなPOFは、 90°C 、65時間の耐熱性試験での熱収縮率を0.5%以下とすることができ、また、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して外径2.2mm（被覆層の厚さ0.6mm）のPOFケーブルとして測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とすることができる。また、POFの外周部にナイロン12から構成される被覆層を配置して外径2.2mm（被覆層の厚さ0.6mm）のPOFケーブルとして測定した耐繰り返し屈曲回数を、20000回以上とすることができる。ナイロン12から構成される被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。なお、この耐繰り返し屈曲回数は、後述する方法により測定され、耐繰り返し屈曲回数が大きいほど、力学的強度に優れたPOFである。

本発明のPOFの製造方法（第2の発明）では、延伸されたPOFを、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ を満たす加熱条件で熱処理を行う。これにより、POF内で凍結され残留した内部応力（歪み）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていないPOFと比較して熱収縮率が小さい耐熱性に優れるPOFを得ることができる。本発明の製造方法により、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^{\circ}\text{C}$ 以上のPOFを得ることができ、さらに、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、さらに芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下の耐熱性に優れたPOFを

得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、TMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$ 以上の耐熱性および力学的強度に優れたPOFを得ることができる。この場合の芯部の複屈折率の絶対値は 2.3×10^{-4} 以上であることが好ましく、TMA測定による収縮応力発生温度は $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上とすることが好ましい。

ここで、周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）が1未満で小さいということはPOFを収縮させることになる。収縮を大きくしすぎると、延伸によって付与した分子配向が低下し、POFの力学的強度が低下する虞があること、収縮を大きくするには長時間を要し、生産性が低下する虞があること、この長時間の間 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上の高温で加熱されるためにさらに力学的強度が低下する虞があること等の点から周速度比は0.5以上とされる。一方、周速度比が1.2を超える場合は本発明による耐熱性の向上効果が十分に発現しない。

また本発明において、熱処理は、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を満たす加熱条件で行う。熱処理温度 x がこのような温度範囲を外れた場合、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 未満のときは温度が低くなるほど熱処理による耐熱性の向上効果が十分ではなくなり、一方 $(T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ を超えて大きいときは、延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう虞がある。熱処理温度 x は、 $(T_{gc} + 90)^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $(T_{gc} + 75)^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。また、熱処理温度 x は、 T_{gc} 以上であることが好ましく、 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましい。芯材がポリメタクリル酸メチルの場合には、熱処理温度 x は、 110°C 以上が好ましく 115°C 以上がより好ましい。また 200°C 以下が好ましく 190°C 以下がより好ましい。一方、熱処理時間 y が、4秒未満であると熱処理による耐熱性の向上効果が不十分となり、 $(-1.5x + 330)$ 秒を超えて大きい場合は延伸によって付与された力学的強度が低下してしまう。なお、本発明において熱処理時間は、下記式により算出される。

$$\text{熱処理時間 (分)} = 2s / (v_1 + v_2)$$

ここで、 s は加熱炉の炉長 (m)、 v_1 は前ローラーの周速度 (m/分)、 v_2 は後ローラー周速度 (m/分) である。

熱処理を行う際の加熱炉は、POFの損傷を防ぐためには、非接触加熱炉が好ましく用いられ、加熱媒体として熱風を用いた加熱炉や、加圧水蒸気などを用いた湿熱加熱炉を用いることができる。

また、本発明の製造方法（第2の発明）においては、芯材としてメタクリル酸メチル単独重合体を用い、POFの加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、その後に行う熱処理において、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を1以下とし、熱処理温度を（ $T_{gc} + 20$ ）℃以下とすることが好ましい。加熱延伸は、その後に行う熱処理への負荷の点から、芯部の複屈折率の絶対値が 6×10^{-4} 以下となるように行うことが好ましい。加熱延伸されたPOFの芯部の複屈折率の絶対値を 3×10^{-4} 以上とすることにより、加熱延伸による分子配向を十分に付与することができ、その後に行う熱処理時の前後のローラーの周速度比を1以下とすることにより収縮応力発生温度を高め熱収縮を小さくすることができ、熱処理温度を（ $T_{gc} + 20$ ）℃以下と比較的低く設定することにより熱処理による分子配向の低下を極力小さくすることができる。すなわち、このような条件で加熱延伸および熱処理を行うことにより、十分な力学的強度と熱収縮特性をPOFに付与することができ、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が（ $T_{gc} - 20$ ）℃以上であり、かつ芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上のPOFを得ることができる。さらに、上記条件でPOFを製造することにより、前述のようにPOFの熱収縮率を0.5%以下とし、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とし、ナイロン12から構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を20000回以上とすることができる。なお被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。

本発明においては、POFに 0.35×10^6 Pa以上 1.5×10^6 Pa以下、好ましくは 0.35×10^6 Pa以上 1.35×10^6 Pa以下の張力を付与しながらPOFを熱処理することが好ましい。張力が 0.35×10^6 Paより小さい場合、熱処理時にPOFが熱処理装置に接触するなど熱処理が安定に行えなくなるおそれがあり、 1.5×10^6 Paより大きい場合には、熱処理による耐熱性の改善効果が不十分となるおそれがある。熱処理時の張力は、熱処理温度、熱処理に用い

る熱媒体の流速、熱処理時の加熱炉の前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）などを適切な値に設定することにより調整することが可能である。

また、本発明の製造方法（第2の発明）において、上記のように張力を付与しながら熱処理をする場合、張力は $1.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下とすることが好ましく、熱処理温度は $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 15)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、熱処理時間は、 $10 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $[x : \text{熱処理温度} (^\circ\text{C}), y : \text{熱処理時間} (\text{秒})]$ を満たすことが好ましい。このような条件で熱処理を行うことにより複屈折率の絶対値が 2.3×10^{-4} 以上であり、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上の POF を得ることができる。

上述の製造方法は、延伸工程と熱処理工程とを連続プロセスで行ってもよい。また、延伸された POF を一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよい。

また本発明の POF の製造方法では、上記の製造方法（第2の発明）の前記加熱条件で、2回以上、熱処理を行うことにより、耐熱性を向上させることができる（第3の発明）。これにより、POF 内で凍結され残留した歪み（内部応力）の一部が緩和され、このような熱処理を行っていない POF、又は一度だけ熱処理した POF と比較して、熱収縮率が小さい耐熱性に優れる POF を得ることができる。この場合の熱処理温度 x は、 $T_{gc}^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。本発明の方法（第3の発明）により製造された POF は、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上になるように製造した場合、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下、さらには1.5%以下を達成できる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下の POF を得ることができる。

上述の加熱条件を満たす熱処理は、好ましくは2回以上6回以下行う。熱処理を2回以上とすることにより、加熱炉長を長くすることなく十分に加熱を行うことができる。熱処理回数を6回以下とすることにより、装置の構成が比較的簡易なものとなる。この熱処理は、同じ条件を繰り返してもよいし、異なる条件で行ってもよい。熱処理の際に用いられる加熱炉や熱処理の際の加熱条件は、前記製造方法（第2の発明）と同様であり、熱処理の回数等に応じて適宜設定される。

本発明の製造方法においては、延伸工程と熱処理を連続プロセスで行ってもよいし、延伸工程と1回目の熱処理を連続プロセスで行い、2回目以降の熱処理は、POFを一旦ボビンなどに巻き取った後、別途熱処理してもよいし、または、延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後に1回目以後の熱処理を行ってもよい。あるいは、延伸されたPOFを同じ熱処理装置の中を複数回往復する方法も可能である。

本発明(第4の発明)では、溶融紡糸によって得られるPOFに 0.35×10^6 Pa以上 1.5×10^6 Pa以下、好ましくは 0.35×10^6 Pa以上 1.35×10^6 Pa以下の張力を付与しながらPOFを $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理することによって、POF内部に凍結される歪みを除去し、耐熱性に優れるPOFを得ることができる。この方法によれば、前述の第1の発明のPOF、すなわちTMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上のPOFを得ることができ、さらに、 90°C 、65時間の耐熱性試験で熱収縮率2%以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、さらに芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下のPOFを得ることができる。また、芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いて製造する場合は、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、TMA測定による収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 20)^\circ\text{C}$ 以上のPOFを得ることができる。

上記熱処理は、溶融紡糸によって得られる未延伸状態のPOFに前述の加熱延伸処理を行い、その後この熱処理を行うことが好ましい。

上記熱処理において、張力が 0.35×10^6 Paより小さい場合、熱処理時にPOFが熱処理装置に接触するなど熱処理が不安定になるおそれがあり、 1.5×10^6 Paより大きい場合には、熱処理による耐熱性の改善効果が不十分となる。熱処理時の張力は、熱処理温度、熱処理に用いる熱媒体の流速、熱処理時の加熱炉の前後のローラーの周速度の比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)などを適切な値に設定することにより調整することが可能である。

熱処理温度は、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下であり、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 60)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 30)^\circ\text{C}$ 以

下がより好ましく、 T_{gc} °C以上($T_{gc}+15$)°C以下が特に好ましい。このような温度範囲を外れた場合、すなわち熱処理温度が($T_{gc}-5$)°C未満の場合は熱処理の改善効果が不十分であり、($T_{gc}+80$)°Cを超える場合は延伸により付与された配向が緩和してしまい、力学的特性が低下するおそれがある。

熱処理において、力学的強度を低下させずに耐熱性を大きく向上させるためには、POFの芯材としてメタクリル酸メチル単位を70質量%以上含有する重合体を用いることが好ましい。特に、POFの芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用いた場合は、熱処理を、 0.35×10^6 Pa以上 1.5×10^6 Pa以下、好ましくは 1.35×10^6 Pa以下の張力をPOFに付与しながら($T_{gc}-5$)°C以上($T_{gc}+30$)°C以下、好ましくは($T_{gc}+15$)°C以下で行うことによって、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上、好ましくは 2.3×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が $[T_{gc}-20]$ °C以上、好ましくは $[T_{gc}-15]$ °C以上である、力学的強度と耐熱性を兼ね備えたPOFを得ることができる。さらに、上記条件でPOFを製造することにより、前述のようにPOFの熱収縮率を0.5%以下とし、POFの外周部にポリエチレンから構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を10000回以上とし、ナイロン12から構成される被覆層を配置して測定した耐繰り返し屈曲回数を20000回以上とすることができる。なお被覆層は、必要に応じて多層被覆することも可能である。

POFの熱処理には、熱風式、湿熱加熱式、熱水式など、公知の方法を用いることができる。熱処理に熱風を用いる場合、加熱効率の観点から、熱風の風速は速いほど好ましいが、通常2~10 m/sの範囲に設定される。風速が2 m/s未満の場合、加熱効率が不十分となり、POFの耐熱性を十分向上させることができないおそれがある。また、風速が10 m/sを超えて大きい場合、加熱炉内でPOFの糸揺れが生じ、POFの品質が低下するおそれがあるが、この場合は、熱風の進行方向をPOFの進行方向と同じにすることにより加熱炉内でのPOFの糸揺れを効果的に防止することができる。

熱処理時にPOFに付与される張力は、熱処理時のPOFの温度によっても変化する。このPOFの温度は、熱処理温度や熱媒体の流速などにより決定される。熱

処理時のPOFの温度を高くすると、POFが収縮するため、張力が上がる傾向があるが、温度が高すぎると配向の緩和が進みかえって張力が下がる場合もある。

この熱処理は、定長処理（ローラー周速度比がほぼ1）または緩和処理（ローラー周速度比が1未満）などで行うことができるが、張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下で行うためには緩和処理とすることが好ましい。緩和処理は、前後のローラーの周速度の比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上0.98以下として行うことが好ましく、0.7以上0.95以下として行うことがより好ましく、0.8以上0.95以下として行うことが特に好ましい。ローラーの周速度比がこのような範囲を外れ、小さすぎる場合は、POFの力学的性質が低下するおそれがあり、ローラー周速度比が大きすぎる場合はPOFに付与される張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の範囲とすることが困難となる。

また、本発明において、水平方向にPOFを導入する加熱炉を用いて熱処理を行うこともできるが、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力で熱処理すると、場合によってはPOFが自重によって炉内で垂れ下がりPOFが加熱炉に接触することが生じるおそれがあり、これを防止するためには、熱処理するPOFを熱処理帯域に水平面に対して実質的に垂直に導入して熱処理を行うことが好ましい。このように熱処理を行うためには、例えば熱処理装置を地面に対して垂直に配置すればよい。

また、実質的に水平に配置した加熱炉を用いて、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力でPOFを熱処理する場合、POFが加熱炉と接触するのを防ぐために、熱処理するPOFを加熱媒体により浮力を与えて支持しながら熱処理することも可能である。例えば、孔の空いた金属板や耐熱性プラスチック、あるいは焼結金属板などの多孔板を加熱炉内に配置し、孔から熱風や加圧水蒸気等の加熱媒体を吹き出させる構造とすることによってPOFを支持し、かつ熱処理を行う。その際、熱処理するPOFに糸揺れが生じない様にするために、多孔板に楔型や凹型などのPOF通り道を配置し、このPOFの通り道からも加熱媒体を吹き出させる構成としてもよい。多孔板の孔の形状としては、円形や四角形のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。孔が円形の場合、その直径は、熱処

理条件やPOFの大きさ等により適宜設定されるが0.1mm～3mmが好ましい。孔の直径が小さすぎると、加熱媒体による熱処理の効果やPOFを支持する効果が不十分になるおそれがあり、孔の直径が大きすぎると、加熱媒体の流速が不十分となりPOFを支持するのが困難になる場合がある。

張力を $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下とし、かつ $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C}$ 以上 $(T_{gc} + 80)^\circ\text{C}$ 以下の温度として熱処理することにより得られたPOFは、 90°C 、65時間加熱後の熱収縮率が0.5%以下を達成でき、またこのようなPOFが得られるように適宜諸条件を設定することが望ましい。

なお本発明において、張力の測定は加熱炉出口付近で行う。例えば、図5に示す製造装置の場合はローラー16と加熱炉18の間、すなわち20で示す箇所にて測定を行い、図6に示す製造装置の場合は、ローラー22と加熱炉23の間、すなわち25で示す箇所にて測定を行い、また図7に示す製造装置の場合は、出口側のガイド29と加熱炉28の間、すなわち31の箇所にて測定を行うものとするが、装置の構成はこれらに限定されるものではない。

以上に説明したPOFの製造方法（第2、第3及び第4の発明）により得られたPOFを、さらに $(T_{gc} + 8^\circ\text{C})$ 以下の温度で熱処理、好ましくはバッチ式の定長熱処理を実施することにより、更なる耐熱性の向上が可能である。

この場合の熱処理は、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。熱処理温度は、熱処理するPOFの材料に応じて適宜設定され、 $(T_{gc} - 30)$ 以上が好ましく $(T_{gc} - 25)^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく $(T_{gc} - 15)^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましく、また $(T_{gc} + 8)^\circ\text{C}$ 以下が好ましく $(T_{gc} + 5)^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく $(T_{gc} + 3)^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。特に、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体の場合は、 85°C 以上が好ましく 90°C 以上が好ましく 100°C 以上がさらに好ましく、また 123°C 以下が好ましく 120°C 以下がより好ましく 118°C 以下がさらに好ましい。熱処理温度が高すぎると、例えば T_g よりも 10°C 以上高い温度で数時間以上の熱処理をおこなうと、温度が高くなるにつれて、また時間が長くなるにつれて、延伸により付与された力学的強度が低下してしまう虞があり、熱処理温度が低すぎると耐熱性の向上効果が不十分となる虞がある。

熱処理の時間は適宜選択されるが、熱処理温度が低い場合は、熱処理の効果が得られるまでに、非常に長い時間、例えば2～3日を要する場合もある。熱処理温度がガラス転移温度近傍のときは、半日でも効果が現れる。

以上に説明した本発明のPOF（第1の発明）、並びに本発明のPOFの製造方法（第2、第3及び第4の発明）により製造されたPOFは、その外周に被覆層を配置してPOFケーブルとして使用することができる。被覆層を構成する材料としては、従来使用されているナイロン12等のナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリウレタン、ペルブレン等を用いることができる。

また、POFケーブルの先端にプラグを配置して、プラグ付きPOFケーブルとして使用することができる。プラグとしては公知のものが使用可能であり、公知の方法で配置することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中で用いた評価方法および製造装置は以下の通りである。図1の横軸および縦軸においては矢印の先端方向がより大きな値を示す。

<熱機械測定（TMA）>

測定装置としてセイコーインスツルメンツ(株)製TMA-SS100を使用した。測定条件は、昇温速度を5℃/分に設定し、 2.2×10^5 Paの一定荷重での収縮応力を測定した。収縮応力発生温度は、図1に示すように、応力が減少から増加に転じる位置における傾き0の接線と、応力が増加に転じた後傾きが最大になる点で引いた接線との交点とした。

<ガラス転移温度の測定>

セイコーインスツルメンツ(株)製DSC-220を使用した。サンプルを昇温速度：10℃/分で200℃まで昇温し10分間保持して溶融させた後20℃まで急冷し、再び昇温速度：10℃/分で昇温し、この時の発熱および吸熱挙動を示すDSC曲線から図2のように、ガラス転移の階段状の変化部分よりも低温側のベースラインを高温側に延長して得られる直線と、ガラス転移の階段状変化部分のDSC曲線の勾配が最大となる点におけるDSC曲線の接線の交点をガラス転移温度とし

た（日本熱測定学会編「新熱分析の基礎と応用」（１９８９年）、（株）リアライズ社発行、第５４頁などを参照）。

<複屈折率の測定>

P O Fをジメチルスルフォキシド等の溶剤中に浸漬して鞘層や保護層を除去して芯部を露出させ、室温で偏光顕微鏡（ニコン製、偏光顕微鏡OPTIPHOTI-POL）にてセナルモン型コンベンセーターを用いて、芯部の複屈折率を測定した。鞘層や保護層にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を使用している場合は、P O Fをジメチルスルフォキシドに室温（２０℃）で約１０秒間浸漬することにより容易に鞘や保護層を除去することができる。

<製造装置１>

本発明で用いられる製造装置の一例を図３に示す。同図において、１、２、３、４はそれぞれニップローラーであり、７で示されるP O Fを一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。５、６は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のP O Fが加熱される。溶融紡糸された未延伸P O Fは、ローラー１とローラー２の周速度を調整して所定の周速度比に設定して延伸され、次いで、ローラー３とローラー４のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、２回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列してもよい。２０は張力測定個所を示す。

<耐繰り返し屈曲回数の測定>

耐繰り返し屈曲回数は図４に示す繰り返し屈曲試験装置にて測定した。２．３ｍｍの隙間で隔てられた半径１５ｍｍの２つのロール９の間に、直径２．２ｍｍのP O Fケーブル８を垂らし、一端に質量０．５ｋｇの重り１０を取り付け、他端を保持金具１３によって、図４中の点Ｏを中心とし、２つのロール９の上部に形成される仮想半円に沿って保持金具１３を移動させるアームに取り付ける。ここで、点Ｏは２つのロールの上部を結ぶ直線と２つのロールの対称軸との交点となる位置にある点である。つまり、アームは、点Ｏを中央にして垂直位置から一方のロール９側に９０度倒れ、次に垂直位置に戻り、他方のロール９側に９０度倒れ垂直な位置に戻るといった動作を繰り返す。この往復動作を１回として数え、１分当たり３０回P

OFケーブルを繰り返し屈曲させる。このPOFケーブル8の一端には光源が配置され、他端には光検出器が配置される。光源には波長660nmのLED11を用い、光検出器には光パワーメータ12を用いる。POFケーブル8は、光パワーメータ12からロール9までの長さが1.5m、ロール9からLED11までの長さが3.5mとなるように配置する。この試験における耐繰り返し屈曲回数は、光パワーメータにより検出される光量値が初期値より1dBダウンした際のPOFケーブルの屈曲回数とする。実施例においては、それぞれ試験数5本の平均値を耐繰り返し屈曲回数として示した。

<製造装置2>

本発明で用いられる製造装置の一例を図5に示す。同図において、14、15、16はそれぞれニップローラーであり、19で示されるPOFを一定速度で送り出したり、引き取る機能を有する。17、18は、それぞれ加熱炉であり、熱風を用いて炉内のPOFが加熱される。溶融紡糸された未延伸POFは、ローラー14とローラー15の周速度を調整して所定の周速度比に設定して延伸され、次いで、ローラー15とローラー16のローラー間で熱処理が行われる。この製造装置は、前段の延伸装置と後段の熱処理装置が直列に設置されてなるが、延伸装置と熱処理装置は別々に設置してもよい。また、2回以上熱処理をする場合は、さらにこの装置の後段に熱処理装置を配列してもよい。

<製造装置3>

本発明で用いられる製造装置の一例を図6に示す。同図において、21、22はそれぞれニップローラーであり、24で示されるPOFを一定速度で送り出したり引き取る機能を有する。23は加熱炉であり、この加熱炉内で熱風によりPOFが加熱される。本製造装置では、加熱炉の中央から熱風が吹き込まれ、吹き込まれた熱風は加熱炉の両端から熱風発生器へ戻るように構成されている。ローラー21とローラー22の周速度を調整してPOFの延伸処理あるいは熱処理が行われる。25は、張力測定箇所を示す。

<製造装置4>

本発明で用いられる熱処理装置を縦型に配置した製造装置の一例を図7に示す。同図において、26、27はそれぞれニップローラーであり、30で示されるPO

Fを一定速度で送り出したり引き取る機能を有する。28は加熱炉であり、この加熱炉内で熱風によりPOFが加熱される。本製造装置では、加熱炉の下端（POF出口）側から熱風が吹き込まれ、吹き込まれた熱風は加熱炉の上端（POFの入口）側から熱風発生器へ戻るように構成されている。29はガイドである。ローラー26とローラー27の周速度比を調整してPOFの熱処理が行われる。31は、張力測定箇所を示す。

<張力の測定>

熱処理時の張力は、日本電産シンボ社製DTMB-2.5B張力計を用い、製造装置2の場合はローラー16と加熱炉18の間の20で示す箇所で、製造装置3の場合はローラー22と加熱炉23の間の25で示す箇所で、製造装置4の場合はガイド29と加熱炉28の間の31で示す箇所で測定した。

（比較例1）

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材のT_gは112℃（DSC法、昇温速度：10℃/分）であった。鞘材には、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン=80/20（モル%）の共重合体を用いた。

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、150℃に設定した炉長3mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置（図3における前段の装置のみ使用）で、ローラー周速度比（ローラー2周速度/ローラー1周速度）=2.0に設定してPOFを延伸し、ファイバー径750μmの芯-鞘から成るPOFを得た。

このPOFについてTMA測定を行って収縮応力発生温度を決定した。得られたPOFの熱収縮率および収縮応力発生温度を表1に示す。

（実施例1～7、比較例2～5）

図3に示す装置を用いて、比較例1と同様にして前段の延伸装置により延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置（図3における後段の装置）で、ローラー周速度比（ローラー4周速度/ローラー3周速度）=1.0に設定し、表1に示す温度および時間の条件で熱処理した。ファイバー径750μmの芯-鞘から成るPOF

を得た。得られたPOFの熱収縮率および収縮応力発生温度を表1に示す。

なお表1において、熱処理条件が、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ (T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒))を満たす場合は○、満たさない場合は×とした。

本発明の方法(第2の発明)により得られたPOF、すなわち上記熱処理条件を満たすPOFは、収縮応力発生温度が $(T_{gc} - 35)^\circ\text{C}$ 以上、すなわち 77°C 以上であり、熱収縮率の値が2%以下と比較例のPOFよりも小さく、耐熱性に優れていた。

表1

	熱処理条件		熱収縮率 (%)	収縮応力発生 温度($^\circ\text{C}$)	熱処理条件
	温度($^\circ\text{C}$)	時間(秒)			
比較例1	—	—	2.4	73	—
比較例2	145	3	2.1	76	×
実施例1	145	6	2.0	79	○
実施例2	145	10	1.7	80	○
実施例3	145	15	1.2	84	○
実施例4	145	30	1.0	85	○
比較例3	165	3	2.2	76	×
実施例5	165	6	1.9	77	○
実施例6	165	9	1.5	80	○
比較例4	185	3	2.3	76	×
実施例7	185	5	1.5	78	○
比較例5	190	3	2.2	74	×

(比較例6)

ローラーの周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度) = 3.0に設定した点を除いて比較例1と同様にPOFを製造し、ファイバー径 $1000\mu\text{m}$ の芯鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの熱収縮率を表2に示す。

(実施例8~13)

炉長3mの非接触加熱炉6の温度を 165°C 、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度) = 1.0、熱処理時間が10秒になるようにローラー周速度を設定して、比較例6で得られたPOFの熱処理を行い、ポビンに巻き取った

(実施例 8)。さらに実施例 8 で得られた P O F を実施例 8 と同じ条件で熱処理を行い (図 3 における後段の装置のみを使用)、得られた P O F をボビンに巻き取った (実施例 9)。このように実施例 8 と同じ条件で表 2 に示す回数の熱処理を繰り返して、さらに熱処理回数の異なる P O F を得た (実施例 10 ~ 13)。

得られた P O F の熱収縮率を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、熱処理を 2 回以上繰り返すことにより、より熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

表 2

	熱処理回数	熱収縮率 (%)
比較例 6	—	2.1
実施例 8	1	1.6
実施例 9	2	1.3
実施例 10	3	1.2
実施例 11	4	1.0
実施例 12	5	0.9
実施例 13	6	0.8

(実施例 14、15、16)

実施例 8 で得られた P O F を、同様に市販の乾熱乾燥器を用いて、90℃で 20 時間のバッチ式の定長熱処理を行った (実施例 14)。同様に、実施例 10、13 によって得られた P O F について、それぞれバッチ式の定長熱処理を行った (実施例 15、16)。結果を表 3 に示す。このバッチ式の定長熱処理によってさらに熱収縮率の小さい、耐熱性に優れた P O F を得ることができた。

表 3

	熱収縮率 (%)	備 考
実施例 14	0.5	実施例 8 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 15	0.4	実施例 10 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理
実施例 16	0.3	実施例 13 の POF を 90℃、20 時間定長熱処理

以上から、本発明の方法 (第 2 の発明) により得られた P O F、すなわち上記熱処理条件を満たす P O F は、収縮応力発生温度が ($T_{gc} - 35$)℃以上、すなわち 77℃以上であり、比較例の P O F よりも収縮率が小さく、その収縮率の値も 2

%以下と小さく、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。また、さらに定長熱処理を行うことにより、より熱収縮率の小さい耐熱性に優れたPOFを得ることができることがわかる。

(実施例17、18)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。芯材のT_gは112℃(DSC法、昇温速度:10℃/分)であった。鞘材には、2,2,2-トリフルオロメチルメタクリレート51質量部と1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート30質量部とメチルメタクリレート18質量部とメタクリル酸1質量部との共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン=80/20(モル%)の共重合体を用いた。

これらの重合体を用いて、溶融紡糸法にて、芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、160℃に設定した炉長2.5mの非接触加熱炉5およびローラー1とローラー2からなる延伸装置(図3における前段の装置のみを使用)で、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.7に設定してPOFを延伸し、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。

得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図3に示す後段の装置を用いて、炉長2.5mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、熱処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表4に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径1000μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。得られたPOFの収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表4に示す。

表4から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

表4

	熱処理条件					複屈折率の 絶対値 ($\times 10^{-4}$)	熱収縮率 (%)	収縮応力 発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)			
実施例17	2.5	2.5	1.0	145	60	1.240	0.4	100
実施例18	5	4.25	0.85	145	32	0.854	0.2	102

(比較例7)

非接触加熱炉を135 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.5に設定して延伸した以外は比較例1と同様にしてファイバー径1000 μm の芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの複屈折率および熱収縮率を表5に示す。

(実施例19~21)

図3に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例7と同様にして延伸されたPOFを、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表5に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径1000 μm の芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表5に示す。

表5から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、収縮率が小さく耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

(実施例22、23)

比較例7と同様に延伸して得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図3に示す炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置を用いて、熱処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表5に示すとおりとして熱処理を行い、ファイバー径1000 μm の芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの収縮応力発生温度、複屈折率の絶対値および熱収縮率を表5に示す。

表5から明らかなように、複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であり、収縮

率が小さく耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

表5

	熱処理条件					複屈折率の 絶対値 ($\times 10^{-4}$)	熱収縮率 (%)	収縮応力 発生温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)			
比較例7	—	—	—	—	—	4.952	1.4	—
実施例19	6.8	6.8	1.0	160	26	1.360	0.34	99
実施例20	6.8	6.46	0.95	160	27	1.256	0.26	99
実施例21	6.8	6.12	0.9	160	28	1.139	0.24	101
実施例22	16	14.4	0.9	170	12	1.864	0.622	93
実施例23	20	18	0.9	180	10	1.850	0.58	94

(比較例8)

非接触加熱炉5を135 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、ローラー周速度比(ローラー2周速度/ローラー1周速度)=2.7に設定してPOFを延伸した以外は比較例1と同様にしてファイバー径1000 μm の芯-鞘から成るPOFを得た。得られたPOFの熱収縮率を表6に示す。

(実施例24、25)

図3に示す装置を用いて、その前段の延伸装置により比較例8と同様にして延伸されたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、炉長3mの非接触加熱炉6およびローラー3とローラー4からなる熱処理装置により、熱処理温度、ローラー周速度比(ローラー4周速度/ローラー3周速度)および熱処理時間をそれぞれ表6に示すとおりとして熱処理を行った。得られたPOFの熱収縮率を表6に示す。

表6

	熱処理条件					熱収縮率 (%)
	ローラー3 周速度 (m/分)	ローラー4 周速度 (m/分)	ローラー 周速度比	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熱処理時間 (秒)	
比較例8	—	—	—	—	—	1.6
実施例24	3.4	3.06	0.9	115	56	0.5
実施例25	3.4	3.06	0.9	110	56	0.4

(実施例 26～28)

芯材、鞘材、保護層には実施例 17 と同じ重合体を用い、溶融紡糸法にて芯－鞘－保護層からなる未延伸 POF を作製した。

得られた未延伸 POF を、図 3 に示す製造装置 1 を用い、前段の非接触加熱炉 5 の温度を 135°C 、ローラーの周速度比（ローラー 2 周速度／ローラー 1 周速度）を 2.7 に設定して POF を延伸し、複屈折率の絶対値が 5.912×10^{-4} である POF を得た。この POF を図 3 の製造装置 1 の後段に示す熱処理装置の非接触加熱炉 6 に連続的に供給し、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 を 130°C 、ローラーの周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.7、ローラー 3 周速度 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 26）。

また、図 3 に示す製造装置 1 を用い、その前段の延伸装置により実施例 26 と同じ条件で POF を延伸し、一旦ボビンに巻き取った。この POF を図 3 の製造装置 1 の後段に示す熱処理装置を用い、炉長 3 m の非接触加熱炉 6 を 125°C 、ローラーの周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.7、ローラー 3 周速度を 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 27）。

さらに、図 3 に示す製造装置 1 を用い、前段の非接触加熱炉 5 の温度を 140°C 、ローラーの周速度比を 3.3 にして加熱延伸した後ボビンに巻き取り、複屈折率の絶対値が 5.833×10^{-4} の POF を得た。得られた POF を図 3 の後段に示す熱処理装置の炉長 3 m の非接触加熱炉 6 の熱処理温度を 115°C 、ローラー周速度比（ローラー 4 周速度／ローラー 3 周速度）＝0.9、ローラー 3 周速度 3.5 m／分に設定して熱処理を行い、芯－鞘－保護層からなる POF を得た（実施例 28）。

これらの POF について、TMA 測定、複屈折率測定、熱収縮率測定を行い、また、ケーブル化装置を用いて、溶融したポリエチレンをこの POF の外周部に連続的に被覆して POF ケーブルを製造し、耐繰り返し屈曲回数を測定した。これらの結果を、表 7 に示す。これらの POF は、複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ収縮応力発生温度が $(T_g - 20)^{\circ}\text{C}$ 以上であるため、力学的特性及

び熱収縮特性に優れていた。

表7

	収縮応力発生温度 (°C)	複屈折率の絶対値	熱収縮率 (%)	耐繰り返し屈曲回数 (回)
実施例26	98	2.157×10^{-4}	0.46	12350
実施例27	100	1.880×10^{-4}	0.37	10240
実施例28	99	3.270×10^{-4}	0.47	18310

(実施例29、30)

芯材、鞘材、保護層には実施例17と同じ重合体を用い、溶融紡糸法にて芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。

得られた未延伸POFを、図5に示す製造装置2を用い、前段の非接触加熱炉17の温度を140°C、ローラーの周速度比(ローラー15周速度/ローラー14周速度)を2.7に設定して加熱延伸し、複屈折率の絶対値が 4.36×10^{-4} であるPOFを得た。このPOFを図5の後段に示す熱処理装置に連続的に供給し、炉長2mの非接触加熱炉18を130°C、熱風の風速を7m/秒、ローラーの周速度比(ローラー16周速度/ローラー15周速度)=0.83、ローラー15の周速度を6.8m/分に設定して熱処理を行った点を除いて実施例17と同様にして芯-鞘-保護層からなるPOFを得た(実施例29)。

さらに、図5に示す前段の製造装置を用いて実施例29と同様に延伸して得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図5の後段に示す炉長2.5mの非接触加熱炉18とローラー15とローラー19とからなる熱処理装置を用いて、熱処理温度を115°C、熱風の風速を4m/秒、ローラー周速度比(ローラー16周速度/ローラー15周速度)=0.95、ローラー15の周速度を2.0m/分に設定して加熱延伸されたPOFの熱処理を行った点を除いて実施例17と同様にして、芯-鞘-保護層からなるPOFを得た(実施例30)。

これらのPOFについて、TMA測定、複屈折率測定、熱収縮率測定を行い、また、ケーブル化装置を用いて、溶融したナイロン12をこのPOFの外周部に連続的に2層被覆してPOFケーブルを製造し、耐繰り返し屈曲回数を測定した。これらの結果と熱処理時の張力を、表8に示す。これらのPOFは、芯部の複屈折率の

絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ収縮応力発生温度が $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上であるため、力学的特性及び熱収縮特性に優れていた。

表8

	張 力 (Pa)	収縮応力 発生温度 ($^\circ\text{C}$)	複屈折率の絶対値	熱収縮率 (%)	耐繰り返し屈曲回数 (回)
実施例29	1.47×10^6	99	2.03×10^{-4}	0.45	27150
実施例30	1.31×10^6	99	2.78×10^{-4}	0.41	49320

(比較例9)

芯材および鞘材としては、比較例1と同様のものを用いた。

これらの重合体を 230°C の複合紡糸ノズルに供給し、溶融紡糸法にて未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、図6に示すローラー21、ローラー22および非接触加熱炉23からなる延伸装置を用いて延伸した。その際、非接触加熱炉の炉長を3mとし、熱風の風速を6m/秒とし、熱風の温度(熱処理温度)を 135°C に設定し、またローラー周速度比(ローラー22周速度/ローラー21周速度)を2.7に設定して延伸を行った。直径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘からなるPOFが得られた。POFの芯材の T_g は、 112°C (DSC法、昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{分}$) であった。得られたPOFの熱収縮率を表9に示す。

(比較例10)

延伸時の熱風の風速を9m/秒とした以外は、比較例9と同様にして、直径 $1000\mu\text{m}$ の芯-鞘からなるPOFを得た。得られたPOFの熱収縮率を表9に示す。

(実施例31)

比較例9で得られたPOFを一旦ボビンに巻き取った後、図7に示す炉長2mの製造装置4を用いて熱処理を行った。その際、熱風の風速を6m/秒、ローラー26の周速度を3.4m/分とし、加熱炉温度とローラー周速度比(ローラー27周速度/ローラー26周速度)をそれぞれ表9のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られたPOFの熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表9及び表10に示す。

(実施例 3 2)

比較例 1 0 で得られた P O F を一旦ボビンに巻き取った後、図 6 に示す炉長 3 m の製造装置 3 を用いて熱処理を行った。その際、熱風発生器の風速を 9 m / s 、ローラー 2 1 の周速度を 3 . 4 m / 分とし、加熱炉温度とローラー周速度比（ローラー 2 2 周速度 / ローラー 2 1 周速度）を表 9 のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られた P O F の熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表 9 及び表 1 0 に示す。

(比較例 1 1)

芯材には、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。鞘材には、2, 2, 2-トリフルオロメチルメタクリレート 5 1 質量部と 1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート 3 0 質量部とメチルメタクリレート 1 8 質量部とメタクリル酸 1 質量部との共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン / テトラフルオロエチレン = 8 0 / 2 0 (モル%) の共重合体を用いた。

これらの重合体を 2 3 0 °C の複合紡糸ノズルに供給し、溶融紡糸法にて未延伸 P O F を作製した。得られた未延伸 P O F を、図 6 に示すローラー 2 1 、ローラー 2 2 および非接触加熱炉 2 3 からなる製造装置 3 を用いて延伸した。その際、非接触加熱炉の炉長を 2 . 5 m とし、熱風の風速を 6 m / 秒とし、熱風の温度（熱処理温度）を 1 4 0 °C に設定し、またローラー周速度比（ローラー 2 2 周速度 / ローラー 2 1 周速度）を 2 . 7 に設定して延伸を行った。直径 1 0 0 0 μm の芯-鞘-保護層からなる P O F が得られた。P O F の芯材の T g は、1 1 2 °C (D S C 法、昇温速度 : 1 0 °C / 分) であった。得られた P O F の熱収縮率を表 9 に示す。

(実施例 3 3)

図 8 に示すように、全面に直径 0 . 5 mm の孔を有し、かつ楔型の P O F の通り道を施したステンレス製の多孔板 3 3 を、図 6 に示す炉長 2 m の製造装置 3 に図 9 に示すように配置した熱処理装置を作製した。図 8 及び図 9 における矢印は熱風の方角を示す。また、図 8 (a) は、楔型の通り道に沿って P O F 2 4 が位置した状態の多孔板 3 3 の平面図であり、図 8 (b) は、図 8 (a) の P O F の長手方向に沿った断面図であり、図 8 (c) は、図 8 (a) の P O F の長手方向と垂直な方向

に沿った断面図である。この熱処理装置を用いて、一旦ボビンに巻き取られた比較例11のPOFを、熱風発生器の風速を6 m/秒、ローラー21の周速度を2 m/分とし、熱風温度とローラー周速度比（ローラー22周速度/ローラー21周速度）をそれぞれ表9のように設定して熱処理を行った。熱処理時の張力と、得られたPOFの熱収縮率、収縮応力発生温度、及び熱処理前後の複屈折率の絶対値を表9及び表10に示す。

表9

	熱処理条件		熱処理時の張力 (Pa)	熱収縮率 (%)
	温度(°C)	周速度比		
比較例9	—	—	—	2.2
比較例10	—	—	—	1.6
実施例31	115	0.9	0.43×10^6	0.4
実施例32	110	0.9	1.2×10^6	0.4
比較例11	—	—	—	1.3
実施例33	115	0.93	0.81×10^6	0.3

表10

	複屈折率の絶対値		収縮応力発生温度 (°C)
	熱処理前	熱処理後	
実施例31	5.88×10^{-4}	2.31×10^{-4}	99
実施例32	4.33×10^{-4}	2.45×10^{-4}	99
実施例33	4.35×10^{-4}	2.33×10^{-4}	101

請求の範囲

1. 熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[（芯材のガラス転移温度）－35]°C以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。
2. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体からなる請求項1記載のプラスチック光ファイバ。
3. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることを特徴とする請求項1記載のプラスチック光ファイバ。
4. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[（芯材のガラス転移温度）－20]°C以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。
5. 90°Cで65時間加熱したときの収縮率が2%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバ。
6. 90°Cで65時間加熱したときの収縮率が0.5%以下である請求項4記載のプラスチック光ファイバ。
7. 請求項1～6のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。
8. 芯-鞘構造を有し、鞘材がフッ素系メタクリレート単位またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体からなる請求項1～6のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体からなる保護層が形成され、その外周にナイロン12からなる被覆層が形成されているプラスチック光ファイバケーブル。
9. 請求項7又は8記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。
10. 熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度/前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、（Tgc-

5) $^{\circ}\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

11. 芯材としてメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチル単位と他の単量体単位を有する共重合体を用いる請求項10記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

12. プラスチック光ファイバの芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、前記の加熱延伸を芯部の複屈折率の絶対値が 3×10^{-4} 以上になるように行い、前記の熱処理を、前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を1以下とし、 $x \leq (T_{gc} + 20)^{\circ}\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^{\circ}\text{C}$)]を満たす条件で行うことを特徴とする請求項10に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

13. 前記加熱条件で、2回以上、熱処理する工程を有することを特徴とする請求項10、11又は12記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

14. 請求項10～13のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバを、[(芯材のガラス転移温度) + 8] $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で熱処理することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

15. 請求項10～14のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 35] $^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

16. 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 2.0×10^{-4} 以下であることを特徴とする請求項15記載のプラスチック光ファイバ。

17. 請求項10～14のいずれか1項に記載の方法で得られたプラスチック光ファイバであって、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体からなり、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上であり、かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[(芯材のガラス転移温度) - 20] $^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

18. 90℃で65時間加熱したときの収縮率が2%以下である請求項15、16又は17記載のプラスチック光ファイバ。

19. 請求項15～18のいずれか1項に記載のプラスチック光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

20. 請求項19記載のプラスチック光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

21. 熔融紡糸によって得られた未延伸状態のプラスチック光ファイバを、加熱延伸した後、 $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を0.5以上1.2以下とし、且つ、 $4 \leq y \leq -1.5x + 330$ 、 $(T_{gc} - 5)^\circ\text{C} \leq x \leq (T_{gc} + 110)^\circ\text{C}$ [T_{gc} : 芯材のガラス転移温度、 x : 熱処理温度($^\circ\text{C}$)、 y : 熱処理時間(秒)]を満たす加熱条件で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

22. 熔融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバに $0.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以上 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ 以下の張力を付与しながら、このプラスチック光ファイバを（芯材のガラス転移温度－5） $^\circ\text{C}$ 以上（芯材のガラス転移温度＋80） $^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理する工程を有するプラスチック光ファイバの製造方法。

23. プラスチック光ファイバを加熱延伸する工程を有し、プラスチック光ファイバを加熱延伸した後に前記の熱処理を行う請求項22記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

24. プラスチック光ファイバの芯材に、メタクリル酸メチル単位を70質量%以上含有する重合体を用いる請求項21、22又は23記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

25. プラスチック光ファイバの芯材にメタクリル酸メチル単独重合体を用い、熱処理を（芯材のガラス転移温度＋30） $^\circ\text{C}$ 以下で、芯部の複屈折率の絶対値が 1.5×10^{-4} 以上かつ熱機械測定により得られる収縮応力発生温度が[（芯材のガラス転移温度）－20] $^\circ\text{C}$ 以上となるように行う請求項22又は23記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

26. 前記の熱処理を、プラスチック光ファイバを熱処理帯域に水平面に対

して実質的に垂直に導入して行う請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 7. 前記熱処理において、実質的に水平に配置した加熱炉を用いて、熱処理するプラスチック光ファイバを熱処理帯域内で非接触で走行させるために、加熱媒体により浮力を与えてプラスチック光ファイバを支持しながら熱処理することを特徴とする請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 8. 前記の熱処理を緩和処理でおこなう請求項 2 1 ~ 2 7 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

2 9. 前記の熱処理が熱風熱処理である請求項 2 1 ~ 2 8 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

3 0. 製造されるプラスチック光ファイバを 9 0 °C、6 5 時間加熱したときの収縮率が 0 . 5 % 以下となるように前記の熱処理を行う請求項 2 1 ~ 2 9 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

3 1. 請求項 2 1 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の方法でプラスチック光ファイバを得る工程と、得られた光ファイバの外周部に被覆層を形成する工程を有するプラスチック光ファイバケーブルの製造方法。

3 2. 請求項 3 1 記載の方法でプラスチック光ファイバケーブルを得る工程と、得られた光ファイバケーブルの先端にプラグを配置する工程を有するプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルの製造方法。

FIG. 1

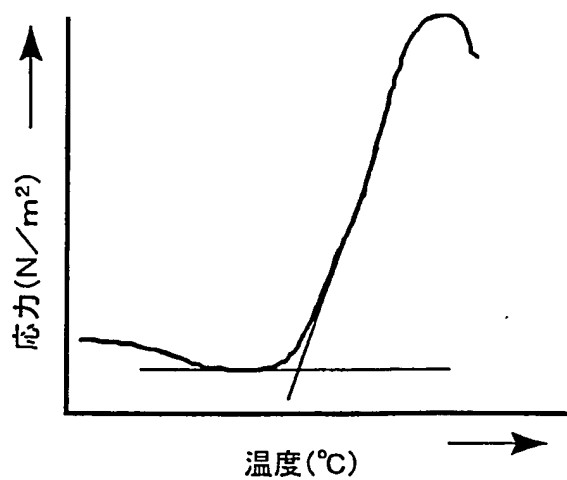


FIG. 2

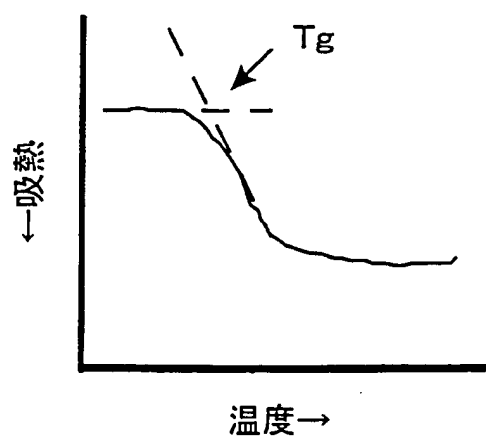


FIG. 3

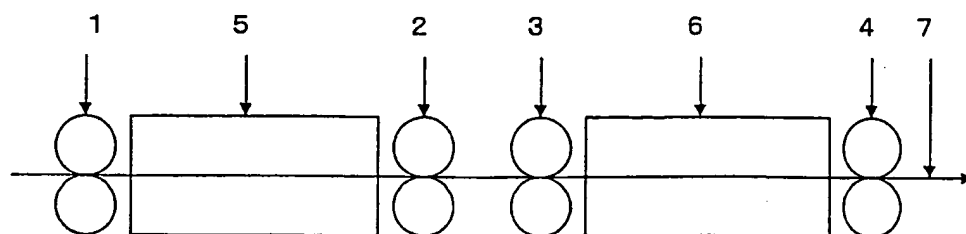


FIG. 4

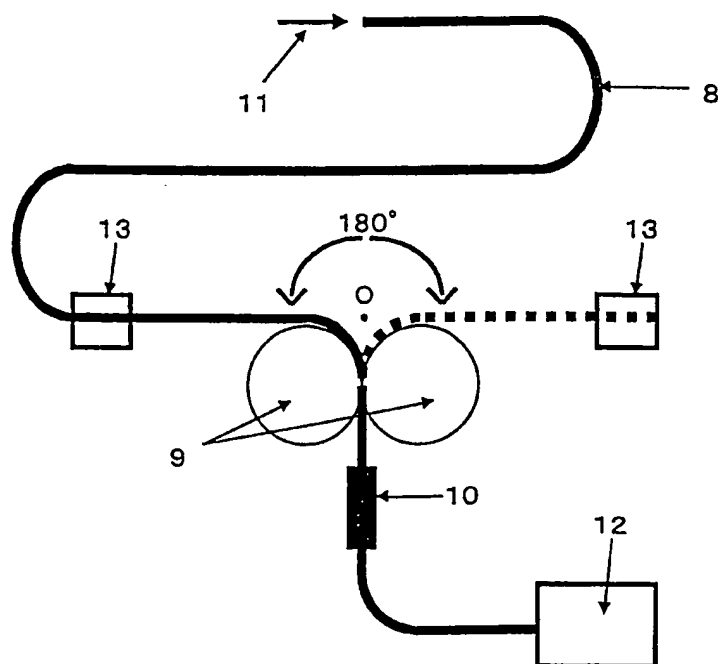


FIG. 5

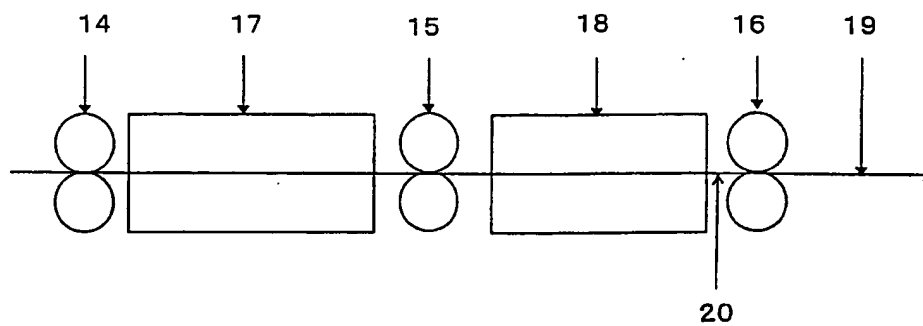


FIG. 6

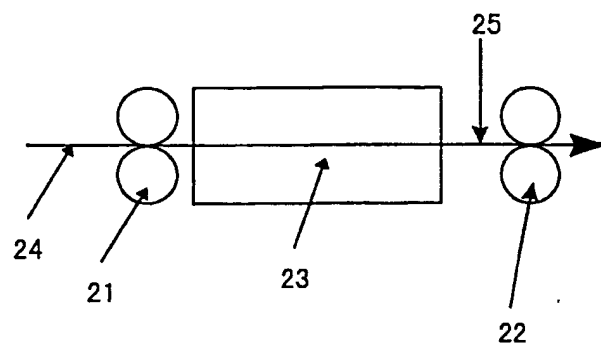


FIG. 7

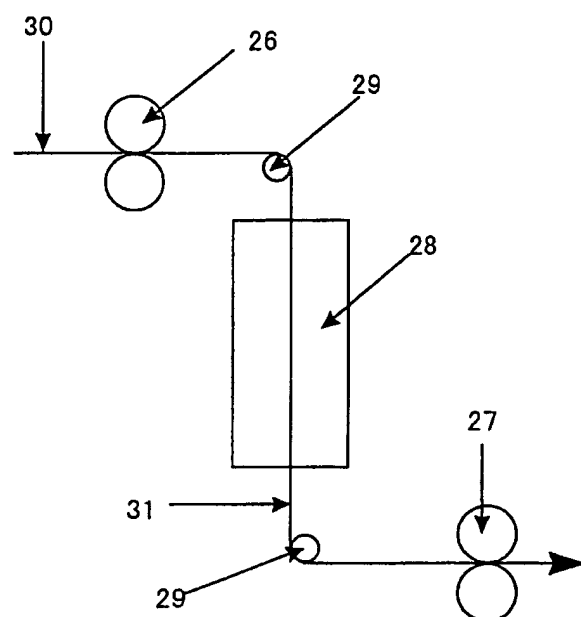


FIG. 8

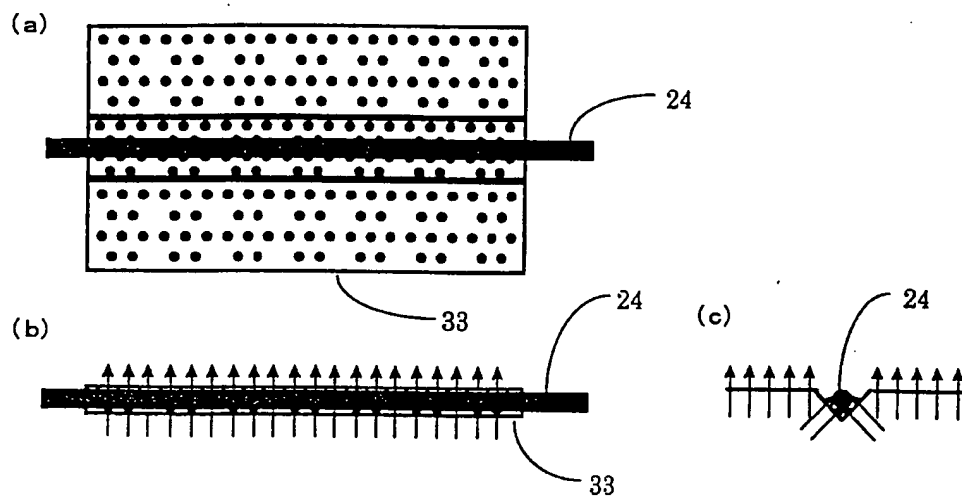
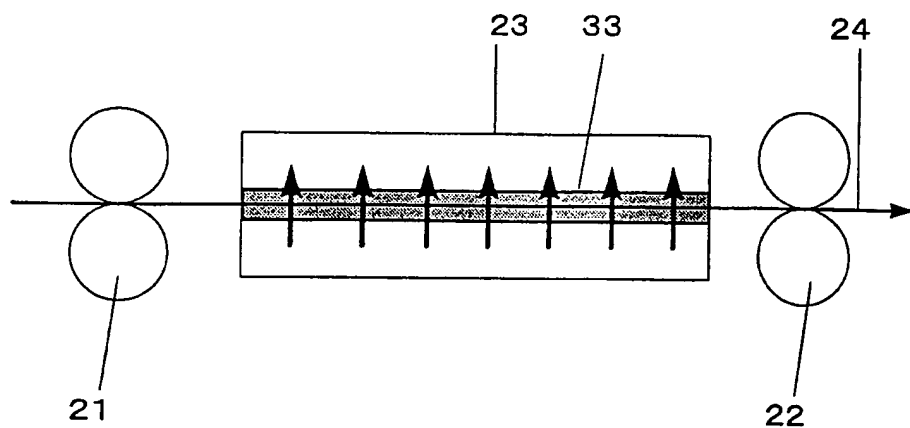


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G02B 6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G02B 6/00-6/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-11128, A (Toray Industries, Inc.), 19 January, 1993 (19.01.93) (Family: none)	1-11,15-20
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.99431/1991 (Laid-open No.41737/1993) (Toray Industries, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93), page 7, lines 2 to 19 (Family: none)	1-11,15-20
Y	JP, 63-303304, A (Toray Industries, Inc.), 09 December, 1988 (09.12.88), especially, Table 1 (Family: none)	1-11,15-20
Y	WO, 99/44083, A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 September, 1999 (02.09.99) (Family: none)	7,9,19-20
Y	JP, 7-77642, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95) (Family: none)	8,19
A	JP, 2-116807, A (Toray Industries, Inc.), 01 May, 1990 (01.05.90) (Family: none)	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 December, 2000 (06.12.00)Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Patent provided by Sughrue Mion, P.C. - <http://www.sughrue.com>

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-68503, A (Toray Industries, Inc.), 08 March, 1990 (08.03.90) (Family: none)	1-32
A	JP, 62-131206, A (Toray Industries, Inc.), 13 June, 1987 (13.06.87) (Family: none)	1-32
P,X	JP, 2000-147272, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00) (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B 6/00-6/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 5-11128, A (東レ株式会社), 19. 1月. 1993 (19. 01. 93) (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	日本国実用新案登録出願3-99431号 (日本国実用新案登録出願公開5-41737号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したCD-ROM (東レ株式会社), 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 第7頁, 第2行-第19行 (ファミリーなし)	1-11, 1 5-20
Y	JP, 63-303304, A (東レ株式会社), 9. 12月. 1	1-11, 1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 聡



2K

9514

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	988 (09. 12. 88), 特に第1表 (ファミリーなし)	5-20
Y	WO, 99/44083, A1 (三菱レイヨン株式会社), 2. 9月. 1999 (02. 09. 99) (ファミリーなし)	7, 9, 19 -20
Y	JP, 7-77642, A (旭化成株式会社), 20. 3月. 1995 (20. 03. 95) (ファミリーなし)	8, 19
A	JP, 2-116807, A (東レ株式会社), 1. 5月. 1990 (01. 05. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 2-68503, A (東レ株式会社), 8. 3月. 1990 (08. 03. 90) (ファミリーなし)	1-32
A	JP, 62-131206, A (東レ株式会社), 13. 6月. 1987 (13. 06. 87) (ファミリーなし)	1-32
P, X	JP, 2000-147272, A (三菱レイヨン株式会社), 26. 5月. 2000 (26. 05. 00) (ファミリーなし)	1-32